

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-189917

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

G01N 27/64  
H01J 49/10  
H01J 49/40  
// G01N 27/62

(21)Application number : 07-002401

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 11.01.1995

(72)Inventor : AKAMATSU NAOTOSHI  
EGUCHI KINYA

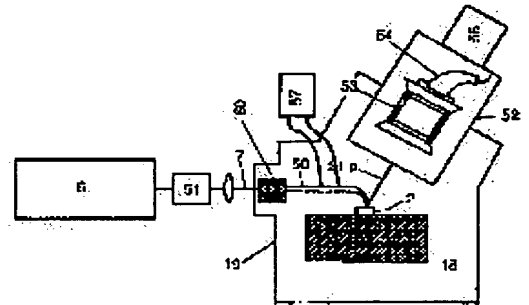
## (54) MASS SPECTROMETRY DEVICE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make spacial resolution of a device below wave length of laser beam by introducing sample excitation laser beam with the use of an optical fiber provided with an opening smaller than the wave length of the laser beam, and analyzing with the use of an ion trap type mass spectrometer.

**CONSTITUTION:** Laser beam 7 from a laser beam source 6 is, through a fiber 50, introduced into a sample 2, and converged on the sample 2.

Thereby, a sticking material at a converging position of the laser beam on the surface becomes molecular beam 21a, and is made incident to an ion trap mass spectrometer 52. The ion trap mass spectrometer 52, at an ion trap part 53, accumulates ion for a specified period, and then the accumulated ion is sent to a detector 54 in order of mass number, for mass spectrometry. By the operation, chemical species of the sticking material at a specific position is identified. And, with the use of a piezoelectric element 60, the optical fiber 50 is moved two-dimensionally on the surface, so that the converging position of the laser beam is two-dimensionally scanned on the surface of the sample 2, and thus, a distribution of chemical species of the sticking material on the surface is identified.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-189917

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/64		B		
H 0 1 J 49/10				
49/40				
// G 0 1 N 27/62		L		
		K		

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-2401

(22)出願日 平成7年(1995)1月11日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 赤松 直俊

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式

会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 江口 欣也

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式

会社日立製作所生産技術研究所内

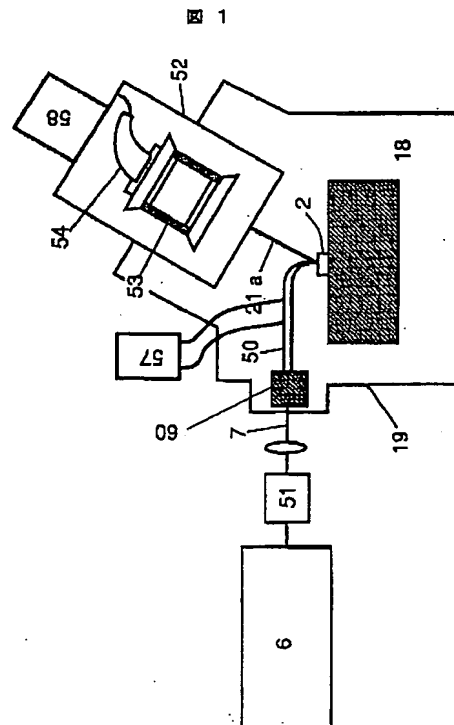
(74)代理人 弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 質量分析装置

(57)【要約】

【目的】微小領域付着物の分析、同定を可能とすること。

【構成】光ファイバ50及びイオントラップ方式質量分析計52を有するレーザー質量分析計。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レーザ光を試料に照射して励起脱離する分子を検出する質量分析計において、前記レーザ光の波長より小さい開口を先端に有する光ファイバで前記レーザ光を試料に導入することを特徴とする質量分析装置。

【請求項 2】 請求項 1 において、イオントラップ方式の質量分析計を用いる質量分析装置。

【請求項 3】 請求項 1 において、前記レーザ光として連続波レーザを用いる質量分析装置。

【請求項 4】 請求項 3 において、レーザによる試料加熱時間とイオントラップする時間を同期させる機構を備えた質量分析装置。

【請求項 5】 請求項 2 において、四重極方式のイオントラップ質量分析計を用いる質量分析装置。

【請求項 6】 請求項 2 において、前記イオントラップ部と飛行時間型質量分析計を用いる質量分析装置。

【請求項 7】 請求項 1 において、前記光ファイバの温度を制御する機構を備えた質量分析装置。

【請求項 8】 請求項 1 において、前記光ファイバの試料に対する傾き角を自由に変化させる機構を備えた質量分析装置。

【請求項 9】 請求項 1 において、前記光ファイバの先端あるいは、他の適当な基板に、脱離した分子を付着させ、その後、前記光ファイバの先端あるいは、他の適当な基板を昇温する質量分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体等の電子部品に付着（汚染）する微小付着物の化学種を解析する装置で、特に、レーザを用いて励起脱離し質量分析を行う分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の質量分析計は特開平 4-306549 号公報に記載のように、図 11 に示すようになっていた。1 は質量分析部、2 は試料、6 はレーザ光源、8 は観察照明光源、18 は真空室、21 b はイオンビーム、22 は集光レンズ、24 は光反射ミラー、26 は試料台、30 はイオンリフレクタ、34 はイオン検出器である。レーザ光源 6 から発生したレーザ光は、集光レンズ 22 と光反射ミラー 24 により、試料 2 上に集光される。このレーザ光で励起されたイオンは質量分析部 1 で質量分析される。

【0003】 本従来装置では、光学レンズ 22 でレーザ光 7 a を集光するため、波長程度の大きさにしかレーザ光を集光できない。そのため、空間分解能はレーザ光 7 a の波長程度に制限されてしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来装置では、レーザ光をレンズで集光するために、レーザ光を波長以下の大きさに集光することができず、装置の空間分解能は

レーザ光の波長程度に限定されてしまう。

【0005】 本発明の目的は、装置の空間分解能をレーザの波長以下にすることを可能とすることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は試料励起レーザ光をレーザ光の波長より小さい開口を有する光ファイバで導入するようにした。

【0007】 同じ目的を達成するために、本発明は質量分析計として、イオントラップ方式の質量分析計を用い、レーザ光により励起脱離させた付着物を効率良く分析できるようにした。

【0008】

【作用】 図 1 で本発明の系統図を示す。50 がレーザ光導入の光ファイバ、2 は試料、7 a はレーザ光である。従来型のレンズによるレーザ集光方式では、波長程度にしか絞ることができず、装置の空間分解能を波長以下にすることが困難である。本発明では、光ファイバ 50 の先端の開口を波長より十分小さくし、レーザ光を試料に導入する方式を用いることにより、試料表面上で、レーザ光 7 a を波長よりかなり小さく絞ることを可能とした。これにより波長より小さい部位にのみレーザ光を照射することができ、選択的にその部位の付着物のみを気化させることができるため、空間分解能を波長以下にすることができる。また脱離した分子を効率良く分析するため、質量分析部としてイオントラップ方式の質量分析計 52 を用い、レーザを照射する時間と、イオントラップする時間を同期させる機構を備えることにより、脱離したイオンのみを効率よく非常に高感度に検出できる。それにより、極微小部の付着物でも S/N 比良く検出できる。

【0009】

【実施例】

（実施例 1） 図 1 において、2 は試料、6 a は異物を気化させるためのレーザ光源、7 a はレーザ光、17 は光路、18 は真空室、19 は真空容器、21 a はレーザ光 7 a 照射によって気化した付着物、26 は試料台、50 がレーザ光導入用の光ファイバ、51 はポッケルセル、52 はイオントラップ型の質量分析計で、53 がイオントラップ部、54 が検出器で、57 は光ファイバ加熱用の温度コントローラ、58 は真空ポンプ、60 は光ファイバ 50 を X Y Z 3 軸方向に動かすための圧電素子である。

【0010】 簡単に測定の概略を述べる。レーザ光源 6 a からのレーザ光 7 a は光ファイバ 50 により試料に導入され、試料上に集光される。それにより表面上のレーザ光の集光位置の付着物のみを選択的に気化する。気化した付着物は分子ビーム 21 a となり、イオントラップ質量分析計 52 に入射する。そして質量分析を行う。これにより特定位置の付着物の化学種がわかる。また圧電素子 60 を用い、光ファイバ 50 を表面上 2 次的に動

かすことにより、レーザ光7aの集光位置を試料表面上2次元に連続的に走査でき、そのことにより表面上に付着物の化学種の分布状態を知ることができる。

【0011】次に各部品の詳細について述べる。図2に試料近くの図を示す。56は付着している付着物である。光ファイバ50は先端部に30nm程度の開口を持つ。光ファイバ50の先端部を試料表面に50nm程度以下まで近づけることにより、試料表面上でレーザ光を数十nm程度に絞ることを可能とする。光ファイバの先端と試料との距離は、ファイバにかかるファイバと試料表面との原子間力を観察しながら圧電素子60を使い制御する。またレーザ6aとしては光ファイバの先端部を破壊しないように尖頭出力の低い連続波レーザを用い、ある時間の間レーザ光を連続的に照射することにより、付着物の脱離を実現する。本実施例では入手しやすい連続波レーザで最も短い波長の光であるArイオンレーザの364nmの発振線を用いた。そしてこのレーザからのレーザ光7aをある時間照射する。レーザ光7aの照射時間の制御はポッケルセル51により行う。ポッケルセル51は電圧をかけた時のみ、レーザ光7aを透過させる。これにより、電圧をかける時間を制御することにより自由にレーザ光照射時間を制御できる。これにより最適の照射時間条件が選択できる。これらの方法を組み合わせ数十nm径のみを選択的に高温にし、その部分の付着物のみを選択的に脱離させる。そして脱離してくる分子をイオントラップ型の質量分析計52で検出する。イオントラップ質量分析計52は、イオントラップ部53で一定時間イオンを蓄積し、蓄積したイオンを質量数順に検出器54に送り込むことにより質量分析を行う方法である。従って、ある時間の間脱離してくる分子を蓄積して検出できるので、本実施例のような、連続波レーザを用いた一定時間照射による脱離方法には最適である。またさらに効率をあげるため、イオントラップ質量分析装置の試料にたいして反対側に真空ポンプ58を配置し、作動排気状態にする。

【0012】レーザ光導入の光ファイバ50の説明図を図3に示す。レーザ光ファイバ50は先端を除く部分をタンタル蒸着膜61でコーティングしている、この蒸着膜に通電することにより、光ファイバを加熱できる。この機構により、レーザ光7aを試料表面に照射中ファイバを加熱しておき、脱離した分子がファイバに再付着しないようにする。これにより、脱離した分子を効率的に質量分析計に導入できるようにした。

【0013】本実施例ではこのような装置を組み上げ測定を行った。光ファイバ50の先端を試料に近づけると、試料から脱離する分子が光ファイバ50に付着して、質量分析計に入射する分子の数が減少し、感度が落ちる。一方、光ファイバ50の先端を試料表面から遠ざけると、光ファイバ50に衝突する分子が減り、光ファイバに付着する分子が少なくなり、その結果質量分析計52

に入射する分子はふえるが、空間分解能が大幅に落ちる。そこで、タンタル蒸着膜に通電し、光ファイバ50の温度を400℃程度にして、脱離してくる分子が光ファイバ50に再付着しないようにした。これにより光ファイバ50の先端と表面との距離30nm程度としてもファイバへの再付着をかなり防ぐことができ、イオントラップ質量分析計52に効率良く送りこむことができた。またレーザ光も試料表面上50nm程度に集光することができた。

【0014】また質量分析計として四重極方式のイオントラップ質量分析計52を使った。そしてポッケルセルでレーザ照射時間を20msとし、イオントラップの時間をこれに同期させ20msとした。

【0015】図4は本実施例の方法で測定した試料である。A1の表面に薄膜状に有機物を蒸着し、図4のようなパターンを、電子線露光で作製したものである。ここでパターンの幅は50nmで、図中の黒い部分が有機薄膜が付着している部分で、白い部分が下地のA1が露出している部位である。この両方の部位について測定したスペクトルを図5、図6に示す。図5は図4の黒い部分即ち有機薄膜が付着している部分のスペクトル、図6は白い部分のスペクトル、即ち、A1のパターンが露出している部分のスペクトルである。図6のスペクトルには、殆ど有機薄膜起因のピークが見られず、一方、図5には明瞭に有機薄膜のスペクトルが観測されることから、本実施例の方法は50nm以上の空間分解能を実現している。これまでの方法では空間分解能は500nm程度が限界であったので、本方法で10倍以上空間分解能が向上した。

【0016】(実施例2) 本発明の実施例2を図7で説明する。この図に示す様に光ファイバ50を試料に対して傾ける。これにより試料から脱離してくる分子が光ファイバ50に付着することを部分的に避けることができる。

【0017】本実施例では、傾き角度を45度とした。これにより、試料表面でのレーザのスポット径は100nm程度にしか絞れず、空間分解能が落ちたが光ファイバを加熱しなくても光ファイバへの再付着をかなり防ぐことができた。

【0018】(実施例3) 図8に本発明の実施例3における系統図を示す。55は飛行時間型質量分析計である。レーザ照射までは、実施例1と同じであるが、本実施例では、イオントラップ部53でトラップした後、トラップした分子をすべてを10ns程度のパルスとして、瞬間的に飛行時間型質量分析計55にを注入し、質量分析を行う。この場合、飛行時間型質量分析計の分析効率が高いので、さらに感度の向上がはかれ、より小さな付着物の質量スペクトルを得ることが可能である。

【0019】(実施例4) 図9に本発明の実施例4における系統図を示す。ほぼ実施例1の装置と同様である

5

が、ここで62は液体窒素だめで、ここに液体窒素を導入し、光ファイバを冷却できるようにしてある。63は光ファイバ50移動用のマニピュレータである。

【0020】本実施例では、実施例1と同様にレーザ光を試料表面に照射し、付着物を脱離させる。そして実施例1とは逆に光ファイバを冷却することにより光ファイバ50の先端に脱離した付着物を再付着させる。そしてマニピュレータ63を使い光ファイバの先端を、イオントラップ質量分析計の近くまで運ぶ。そして光ファイバ50を加熱し、光ファイバ50の先端の付着物を質量分析計に導入する。これにより、試料表面に初め試料表面に付着していた、付着物の質量スペクトルを得る。

【0021】このような機構を持つ装置を製作し、測定を行った。光ファイバをやはり30nmまで近づけ、レーザ光を照射する。光ファイバ50の温度を-130℃にしておき、脱離してきた分子を光ファイバ50の先端に付着させた。その後、光ファイバ50をイオントラップ質量分析計52までマニピュレータ70ではこび、20ms程度の瞬間に500℃程度まで昇温し、光ファイバ50から脱離してきた分子をイオントラップ質量分析計52で質量分析を行った。

【0022】これにより、実施例1と同様な効果が得られた。

【0023】(実施例5)本実施例は実施例4とほぼ同様であるが、光ファイバ50に図10の64のような球面状の板を付ける。これにより、レーザ光によって脱離する分子のほぼすべてを光ファイバ50の先端部及び板64に再付着させることができる。

【0024】このような装置を製作し測定を行った。板64及び光ファイバ50を-130℃に冷却し、脱離する分子を再付着させた。その後光ファイバをイオントラップ質量分析計52までマニピュレータ63ではこび、20ms程度の瞬間に500℃程度まで昇温し、その間にファイバから脱離してきた分子をイオントラップ質量分析計52で質量分析を行った。

【0025】これにより、実施例4より検出感度が2倍程度上がった。

【0026】(実施例6)本実施例では、図11のような、半導体素子の、深溝の底部に付着した異物を分析した。光ファイバ50としては、先端のテーパ部の角度 $\theta$ ができるだけ小さいものを用いる。本実施例では、 $\theta$ が30°程度の光ファイバを用いた。この光ファイバを溝のなかに差し込み、光ファイバを液体窒素で、-130℃まで冷却した。その後、レーザ光7aを光ファイバ5

6

0で、溝底部に導入する。そしてレーザ光7aによって脱離してきた異物は、冷却した光ファイバに付着する。そして光ファイバをイオントラップ質量分析計まで運び、光ファイバを急速昇温して、光ファイバに付着した、付着物を質量分析した。

【0027】これにより、従来困難であった、深溝底部に存在する異物の分析を可能とした。

【0028】

【発明の効果】本発明では、先端に波長より十分小さな開口をもつ光ファイバでレーザ光を導入することにより、試料表面上でレーザ光を波長よりはるかに小さく集光する。また試料から脱離してきた分子をイオントラップ方式の質量分析計によって検出する。それにより波長以下の空間分解能を持つ顕微レーザ質量分析装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の系統図。

【図2】実施例1の試料近くの説明図。

【図3】実施例1の光ファイバ50の説明図。

【図4】実施例1で測定した試料の説明図。

【図5】実施例1で測定した有機薄膜付着部の質量スペクトル特性図。

【図6】実施例1で測定したA1露出部の質量スペクトル特性図。

【図7】実施例2の試料近くの説明図。

【図8】実施例3の系統図。

【図9】実施例4の系統図。

【図10】実施例5の光ファイバ50の説明図。

【図11】実施例6の試料付近の説明図。

【図12】従来装置の系統図。

【符号の説明】

2…試料、

6…レーザ光源、

7…レーザ光、

18…真空室、

21a…分子ビーム、

50…光ファイバ、

51…ボックセルセル、

52…質量分析計、

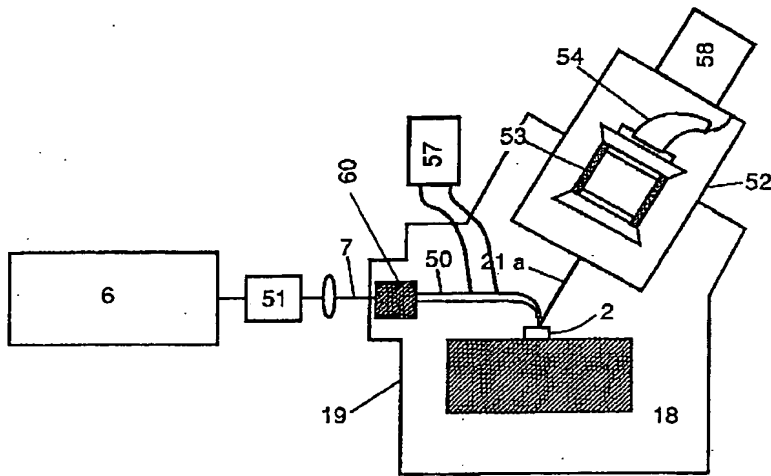
53…イオントラップ部、

54…検出器、

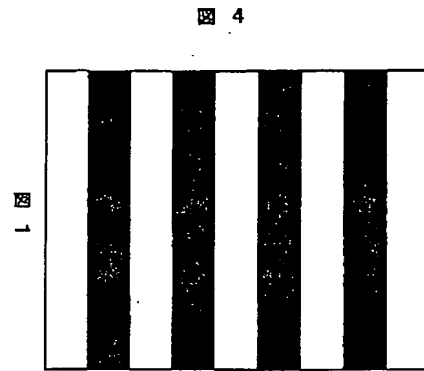
57…温度コントローラ、

58…真空ポンプ。

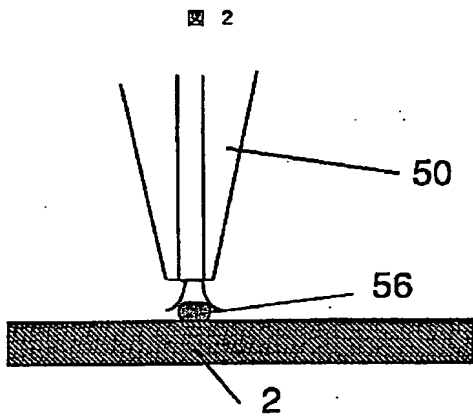
【図1】



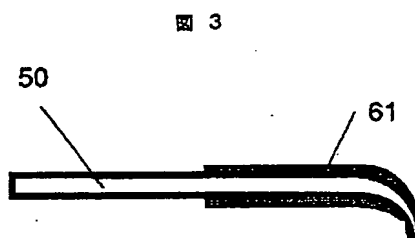
【図4】



【図2】

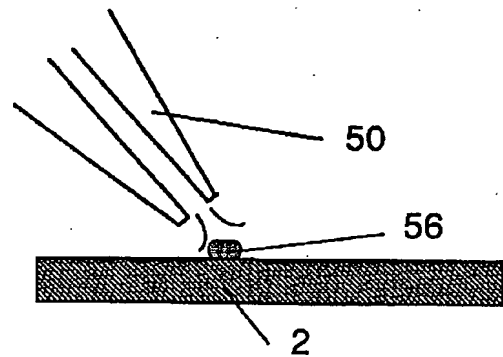


【図3】

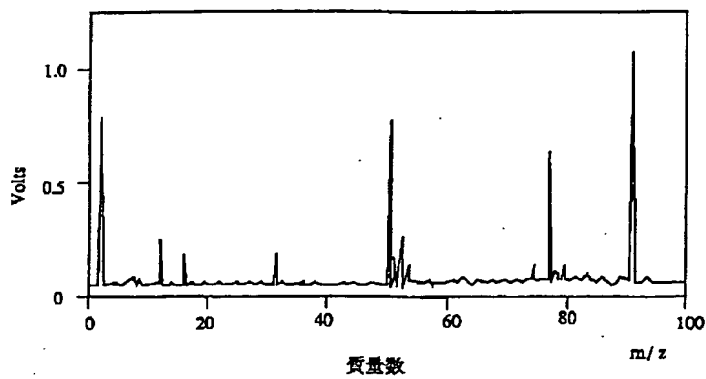


【図7】

図 7



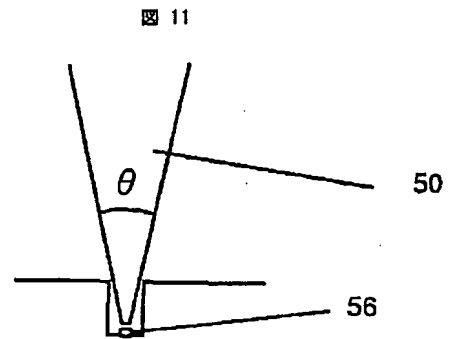
【図5】



【図6】

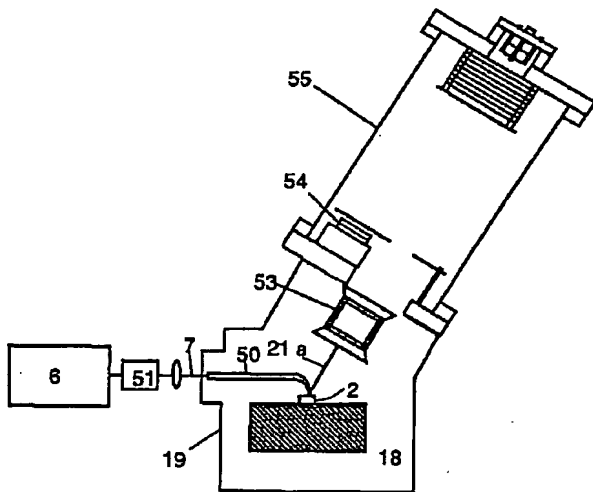


【図11】

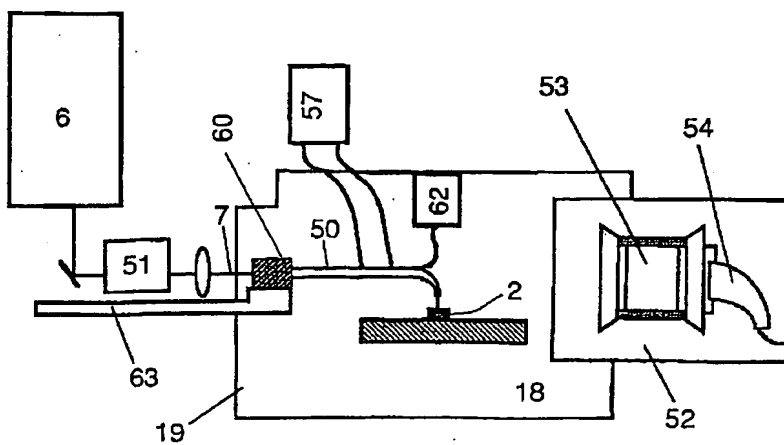


【図8】

図 8

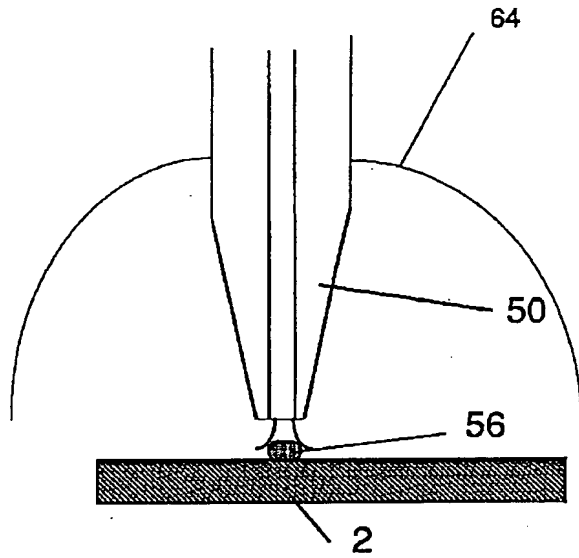


【図9】



【図10】

図 10



【図12】

図 12

